

Der Mechanismus des
Wasserstoffdeuteriumaustauschs
an Nickel

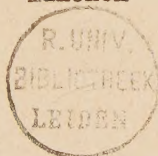
von

ERWIN KILLMANN

DER MECHANISMUS DES WASSERSTOFFDEUTERIUMAUSTAUSCHS

AN NICKEL

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Erwin Killmann
aus
Reichenberg/Sudeten

Mai 1959

Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. S c h w a b

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juni 1959



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. S c h w a b ,

danke ich herzlichst für die Überlassung des Themas,
seine sehr wertvollen Anleitungen und das dieser Arbeit
entgegengebrachte wohlwollende Interesse.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitende Betrachtungen und Problemstellung	1
B. Meßtechnischer Teil	3
I. Apparative Anordnung	3
II. Meßergebnisse	5
C. Diskussion der Meßergebnisse	9
I. Temperaturabhängigkeit	9
II. Druckabhängigkeit	9
1. Methode	11
2. Methode	14
D. Zusammenfassung	17
E. Literaturverzeichnis	18

A. Einleitende Betrachtungen und Problemstellung

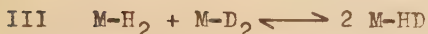
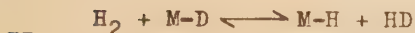
Neben der Para-Ortho-Wasserstoffumwandlung ist der H_2 - D_2 -Austausch eine gebräuchliche Testreaktion für Katalysatoren, da eine Aufklärung der Adsorptions- und Reaktionsmechanismen und anderer katalytischer Eigenschaften durch Behandlung einfacher Reaktionen am ehesten zu erwarten ist. Das sehr übersichtlich gebaute Wasserstoffmolekel, welches hauptsächlich in Form zweier Isotope auftritt, läßt die Verwendung der Reaktion



wegen der bekannten, aber verschiedenen physikalischen Eigenschaften naheliegend erscheinen.

Viele Katalysatoren (Metalle, deren Oxyde, Glas usw.) beschleunigen die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes obiger Reaktion. Die Arbeiten, die sich mit dem Austausch und parallel dazu mit der Para-Ortho-Umwandlung beschäftigen, sind im Handbuch der Katalyse von G.-M. Schwab (Lit.V. 1), von B.M.W. Trapnell (Lit.V. 2) und D.D. Eley (Lit.V. 3) aufgezeichnet. Trotz der oben erwähnten Einfachheit der Reaktion ist es bis heute nicht gelungen, den wahren Reaktionsmechanismus festzustellen. Es ist dabei zu bemerken, daß der chemische Reaktionsmechanismus, der für die Para-Ortho-Umwandlung gilt, auch für den Wasserstoff-Deuteriumaustausch denkbar ist.

Die möglichen Reaktionsschritte können nach dem folgenden Schema zusammengefasst werden:



Die Gleichungen I stellen den von Bonhoeffer und Parkas (Lit.V. 4) vorgeschlagenen Mechanismus dar. Der den Gleichungen II entsprechende Mechanismus wurde von Eley und Rideal vermutet (Lit.V. 5,6,7).

Die Gleichung III ist aufzufassen als Stoßvorgang zwischen physikalisch adsorbierten H_2 - und D_2 -Molekülen nach dem Mechanismus, der auch im Gasraum bei hohen Temperaturen auftritt. Dieser Mechanismus wurde in meiner Diplomarbeit nach energetischen Gesichtspunkten diskutiert (Lit.V. 8). Die Reaktion III erwies sich als energetisch gleichwertig, ja sogar günstiger als die Reaktion über chemisorbierte Atome, wie sie in den Mechanismen I und II auftreten.

Es soll nun der Versuch unternommen werden, diese Zusammenhänge anhand von Messungen über die Partialdruckabhängigkeit und der Aktivierungsenergie zu diskutieren. Die Abhängigkeit vom Gesamtdruck, $(\text{D}_2) + (\text{H}_2) + (\text{HD}) = (\text{H}_2)_0 + (\text{D}_2)_0$, wie sie von verschiedenen Autoren (Lit.V. 1) bestimmt wurde, ist für eine Diskussion, die in der vorliegenden Arbeit gebracht werden soll, nicht zu verwenden. Eine Anregung zur Behandlung der Meßergebnisse habe ich einer Arbeit von Boato und Mitarbeiter (Lit.V. 10) zu verdanken.

B. M e s s t e c h n i s c h e r T e i l

I. Zunächst soll eine Skizze der zur Messung verwendeten Gesamtapparatur angegeben werden. (Abb. 1, S. 4)

Die Apparatur gliedert sich in folgende wesentliche Bestandteile: 1. Pumpenteil

Hg-Diffusionspumpe A

Vorvakuumkolben B

Hähne 1, 2, 3, 4

2. Mischteil

Hg-Manometer F

Gaede-Vakoskop G

Hähne 4, 5, 7, 8

3. Gasvorratskolben E, D

Kapillarventile c_1, c_2

4. Elektrolysierzelle und Reinigungsteil

Elektrolysierzelle N

Kapillarventil c_3

Kühlfallen K_3, K_4

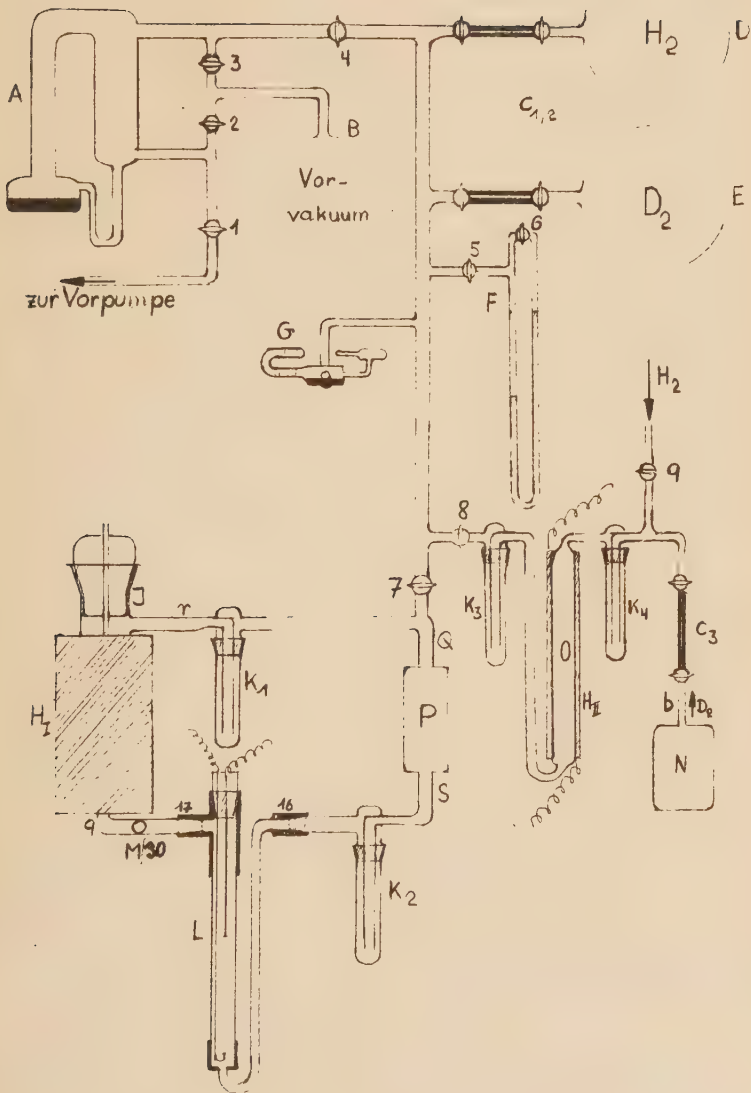
Palladiumasbestofen O

Hähne 8, 9

5. Reaktionsteil und Meßgeräte

Einer näheren Erläuterung bedarf hierbei nur der Reaktionsteil. Die Reaktion $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2 HD$ verläuft in einer statischen Apparatur, wobei die Veränderung eines Gasgemisches $H_2 + D_2$, d.h. die Zunahme der HD-Konzentration gegenüber der Anfangskonzentration $(HD) = 0$, in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wird. Der Katalysator selbst wird mit Hilfe des Ofens H_I geheizt, die Temperatur mit einem Thermoelement bestimmt. Zur besseren Durchmischung und Ausschaltung von Diffusionshemmung ist es notwendig, das abgeschlossene Gasgemisch in Umlauf zu setzen, damit es wiederholt mit dem Katalysator in Berührung kommt und zu jedem Zeitpunkt einheitliche Zusammensetzung hat. Das Gasgemisch wird in einer Spirale vorgewärmt, strömt von unten her an dem Katalysator vorbei und gelangt durch

-4-
Abb. 1



den oberen Rohransatz r über die Umlaufpumpe P zur Messung in L und zurück zum Katalysator. Die Gasumlaufpumpe wurde neu entwickelt und besitzt die in Abbildung 2 dargestellte Form. Sie besteht, wie die üblichen Gasumlaufpumpen aus einer Quecksilberschenkelpumpe, nur wird anstelle der sonst üblichen eingeschliffenen Glasventile ein Hg-Ventil (Kapillardepression!) zur Sperrung der jeweiligen nicht gewünschten Strömungsrichtung benutzt. Seine Wirkungsweise ist zu verstehen, wenn man sich die Verhältnisse beim Pendeln des Hg-Schenkels zwischen den Marken α und β überlegt.

Gasanalyse: Wie die Brüder Farkas theoretisch und experimentell feststellten (Lit.V. 9), besitzen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs H_2 , D_2 , HD verschiedene Wärmeleitfähigkeiten. Dieser physikalische Eigenschaftsunterschied wird zur Umsatzmessung benutzt. Die dazu notwendigen Leitfähigkeitszellen werden den im Institut von Kaiser (Lit.V. 12) verwendeten Zellen nachgebaut. Alle Messungen werden nach der Differenzmethode durchgeführt, während eine Zelle die Anfangsmischung behält, läuft durch die zweite das abreagierende Gas. Mit Veränderung der Gaszusammensetzung tritt eine Widerstandsänderung auf, die in einer Wheatstoneschen Brückenschaltung gemessen wird, bis die Gleichgewichtszusammensetzung nach der Gleichung $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2 HD$ erreicht ist. Der Galvanometerausschlag der Brücke ist eine lineare Funktion des HD-Partialdrucks.

II. Meßergebnisse:

1. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur: (Abb. 3)

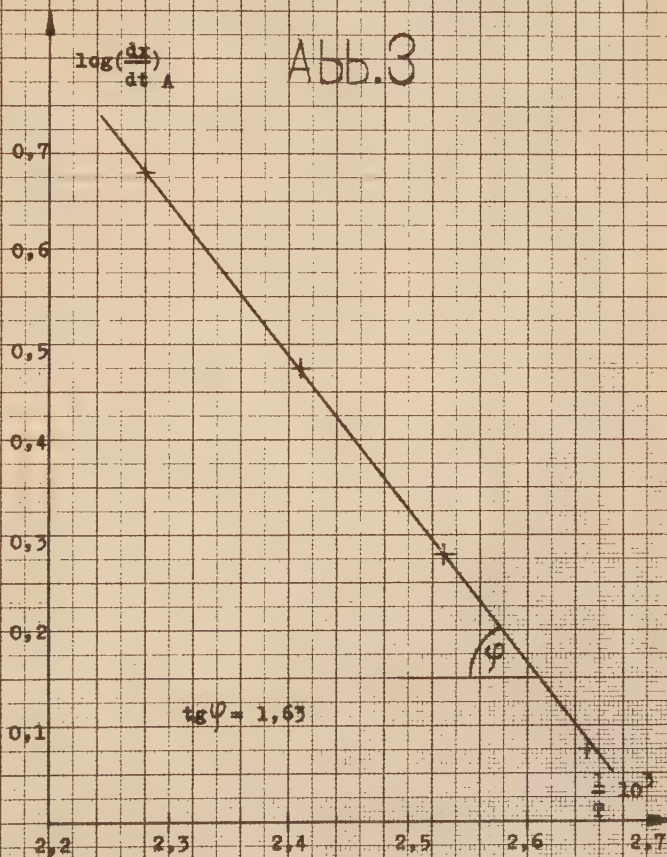
Versuche 1-4 : $p_0 = 37 \text{ mm}$, $(H_2)_0 : (D_2)_0 = 3 : 1$

$T_1 = 377^\circ K$, $T_2 = 395^\circ K$, $T_3 = 415^\circ K$, $T_4 = 438^\circ K$

Die scheinbare Temperaturabhängigkeit kann durch folgenden Ansatz bestimmt werden, es gilt für den Anfang der Reaktion:

-7-

Abb. 3



$$(d(\text{HD})/dt)_A = k f((\text{H}_2)_0, (\text{D}_2)_0)$$

$$\ln(d(\text{HD})/dt)_A = \ln k + \ln f((\text{H}_2)_0, (\text{D}_2)_0)$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad k_0 = \text{const.}$$

$$\ln(d(\text{HD})/dt)_A = \underbrace{\ln k_0 + \ln f((\text{H}_2)_0, (\text{D}_2)_0)}_{\text{const.}} - \frac{E_a}{RT}$$

Als Neigung der Geraden $\ln(d(\text{HD})/dt)_A = \text{const} - \frac{E_a}{RT}$ ergibt sich E_a/R und damit E_a . (Abb. 3, S.7)

Aus den Messungen 1-4 und der Abbildung 3 ist ein Aktivierungsenergiewert $E_a = 7,5 \text{ Kcal/Mol}$ zu entnehmen.

2. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck ($T = 165^\circ\text{C} = 438^\circ\text{K}$)

Meßschema:

	V	p_0	M.V.	$(\text{H}_2)_0$	$(\text{D}_2)_0$	A	B	(He)
a	5	37	7:33	6,65	30,35	3,0	0,72	
	6	37	1:3	9,25	27,75	4,6	0,91	
	7	37	2:3	14,8	22,2	5,1	0,98	
	8	37	1:1	18,5	18,5	6,3	1,01	
	9	37	3:2	22,2	14,8	4,9	0,86	
	10	37	3:1	27,75	9,25	3,6	0,75	
	11	37	33:7	30,35	6,65	2,8		
	12	37	33:7	30,35	6,65	2,4	0,63	
	13	37	9:1	33,3	3,7	1,9	0,57	
	14	37	1:1	18,5	18,5	6,4		37
	15	37	3:2	22,2	14,8	4,8		37
	16	58	1:1	29,0	29,0	7,1		
	17	58	3:2	34,8	23,2	6,3		
	18	58	3:1	43,5	14,5	5,0		
b	19	58	33:7	47,8	10,2	3,3		
	20	58	9:1	52,2	5,8	2,2		
	21	37	1:1	18,5	18,5	3,8		
	22	37	3:2	22,2	14,8	2,6		
c	22	37	33:7	30,35	6,65	1,8		
	24	37	9:1	33,3	3,7	1,05		

Deutung der Tabelle:

V = Versuchsnummer

M.V. = Mischungsverhältnis

p_0 = Gesamtgasdruck =

$$= (H_2)_0 : (D_2)_0$$

$$= (H_2)_0 + (D_2)_0$$

$(H_2)_0$ = Anfangspartialdruck
an H_2

$(D_2)_0$ = Anfangspartialdruck
an D_2

A = Anfangsgeschwindigkeit
(mm Hg/ 10 min)

B = Neigung der Geraden
der Abb. 4

He = Heliumpartialdruck

Trägt man $\log((HD)-(HD))$ gegen t auf, so ergeben sich für die Versuche der Gruppe a die in Abbildung 4 gezeigten Geraden für die einzelnen Mischungsverhältnisse, deren Neigung in gesetzmäßiger Weise voneinander abweicht. Fremdgaszusatz bleibt wie am Beispiel des Helium gezeigt wird von keinem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

C. Diskussion der Meßergebnisse

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und der errechnete Aktivierungsenergiewert stimmt mit den Werten, die in den verschiedensten Arbeiten bestimmt wurden, in den Fehlergrenzen überein. Die Größe der Aktivierungsenergie gleicht auch dem Wert, der in meiner Diplomarbeit errechnet wurde (Lit.V. 8). Jedoch ist zu beachten, daß es sich hier um eine scheinbare, hingegen dort um eine wahre dem Reaktionsschritt $H_2ads. + D_2ads. \rightleftharpoons 2 HDads.$ zugehörnde Aktivierungsenergie handelt.

Bei der Druckabhängigkeit ist zu beachten, daß es sich um die Reaktion zweier Isotope mit zwar annähernd gleichen, letzten Endes aber doch verschiedenen physikalischen Eigenschaften handelt. Aus den Meßergebnissen folgt:

1. Die Anfangsgeschwindigkeit hängt von der Gaszusammensetzung ab derart, daß Gemische mit gleichem, aber umgekehrtem Mischungsverhältnis (z.B. $(H_2)_0 : (D_2)_0 = 3:1$ und $(H_2)_0 : (D_2)_0 = 1:3$) verschiedene Anfangsgeschwindigkeiten aufweisen. D_2 -Überschuß: größere Reaktionsgeschwindigkeit.

$\frac{HD - HD}{HD}$

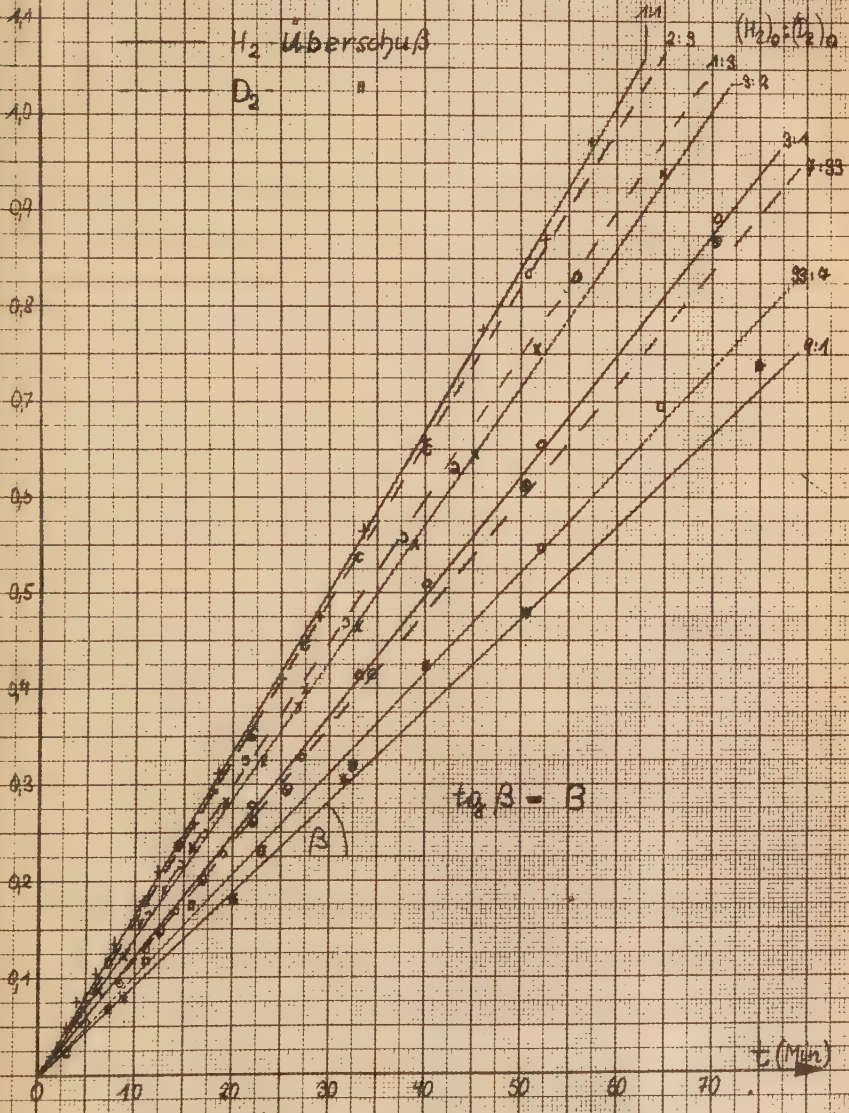
Abb. 4

Versuche 5-15

H₂ Überschuß

D₂

$(H_2)_0 : (D_2)_0$



2. Die Neigung B der Umsatzkurve (Abb. 4) ist eine vom Mischungsverhältnis abhängige Größe.

Eine Erklärung dieser interessanten Feststellungen ist nur zu geben, wenn Wasserstoff und Deuterium verschiedene reaktionskinetische Eigenschaften besitzen. Auf dieses unterschiedliche Verhalten der Isotope wird in den folgenden auf Reaktionsmechanismen aufbauenden Erklärungsmethoden hingewiesen.

1. Methode: Reaktion über chemisorbierte H- und D-Atome
Eley-Rideal-Mechanismus.

Die Chemisorption von H bzw. D soll schnell sein im Vergleich zum Reaktionsschritt 1 oder 2.



$$\frac{d(\text{H}_2)}{dt} = k_4(\text{Ni-H})(\text{HD}) - k_3(\text{Ni-D})(\text{H}_2)$$

$$\frac{d(\text{D}_2)}{dt} = k_2(\text{Ni-D})(\text{HD}) - k_1(\text{Ni-H})(\text{D}_2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{HD})}{dt} &= k_1(\text{Ni-H})(\text{D}_2) - k_2(\text{Ni-D})(\text{HD}) \\ &\quad + k_3(\text{Ni-D})(\text{H}_2) - k_4(\text{Ni-H})(\text{HD}) \\ &= - \frac{d((\text{H}_2) + (\text{D}_2))}{dt} \end{aligned}$$

$$\frac{d((\text{H}_2) - (\text{D}_2))}{dt} = \frac{d((\text{H}_2)_0 - 1/2(\text{HD})) - ((\text{D}_2)_0 - 1/2(\text{HD}))}{dt} = 0$$

Aus den letzten Gleichungen folgt:

$$(\text{Ni-H}) = \text{const.} \quad (\text{Ni-D}) = \text{const.}$$

$$(\text{Ni-H}) + (\text{Ni-D}) = \text{const.} = \Delta$$

$$(\text{Ni-H})/(\text{Ni-D}) = \text{const.} = \gamma$$

Es ergibt sich: $\gamma = (\text{Ni-H})/(\text{Ni-D}) = \frac{k_3(\text{H}_2)_0}{k_1(\text{D}_2)_0}$

$$(\text{Ni-H}) = \frac{\Delta}{1 + \gamma} = \frac{k_3(\text{H}_2)_0 \Delta}{k_3(\text{H}_2)_0 + k_1(\text{D}_2)_0}$$

$$(\text{Ni-D}) = \frac{\Delta}{1 + \gamma} = \frac{k_1(\text{D}_2)_0 \Delta}{k_3(\text{H}_2)_0 + k_1(\text{D}_2)_0}$$

$$\frac{d(\text{HD})}{dt} = \frac{2 k_1 k_3 \Delta (\text{H}_2)_0 (\text{D}_2)_0}{k_3(\text{H}_2)_0 + k_1(\text{D}_2)_0}$$

$$- \frac{1/2 k_1 k_3 \Delta ((\text{H}_2)_0 + (\text{D}_2)_0) + k_1 k_2 \Delta (\text{D}_2)_0 + k_3 k_4 \Delta (\text{H}_2)_0 (\text{HD})}{k_3(\text{H}_2)_0 + k_1(\text{D}_2)_0}$$

$$\frac{d(\text{HD})}{dt} = A - B (\text{HD})$$

Die Integration liefert:

$$\ln \frac{A/B - (\text{HD})}{A/B} = - B t \quad ; \quad t = \infty : A/B = (\overline{\text{HD}})$$

Die Reaktion hängt linear vom Wasserstoffpartialdruck ab.

$$A = \frac{2 k_1 k_3 \Delta (\text{H}_2)_0 (\text{D}_2)_0}{k_3(\text{H}_2)_0 + k_1(\text{D}_2)_0} = \text{Anfangsgeschwindigkeit} ;$$

$$B = \frac{1/2 k_1 k_3 \Delta ((\text{D}_2)_0 + (\text{H}_2)_0) + k_1 k_2 \Delta (\text{D}_2)_0 + k_3 k_4 \Delta (\text{H}_2)_0}{k_3(\text{H}_2)_0 + k_1(\text{D}_2)_0}$$

Würden die Reaktionen gleich schnell mit H_2 und D_2 verlaufen, so könnte man setzen $k_1 = k_3$ und

$$A = \frac{2 k_1 \Delta (\text{H}_2)_0 (\text{D}_2)_0}{p_0} \quad ; \quad \text{die Reaktion verliefte proportional } (\text{H}_2)_0 (\text{D}_2)_0 \text{ bei konstantem } p_0.$$

Da dies im Experiment nicht der Fall ist, folgt daraus, daß ein Isotopieeffekt vorhanden ist, $k_1 \neq k_3$. Die gleichen Überlegungen gelten für die Neigung B, welche für alle Mischungen konstant sein müßte.

Es gilt (Lit.V. 13) :
$$\frac{(\overline{H_2})(\overline{D_2})}{(\overline{HD})^2} = \frac{1}{K} = \frac{1}{4},$$

daraus folgt :
$$(HD) = \frac{2(H_2)_o(D_2)_o}{(D_2)_o + (H_2)_o} = A/B$$

=====

Durch Einsetzen der Werte für A und B in obige Gleichung ergibt sich:

$$\left(\frac{k_2}{k_3} - \frac{1}{2}\right)(D_2)_o + \left(\frac{k_4}{k_1} - \frac{1}{2}\right)(H_2)_o = 0$$

Dies gilt für beliebige $(H_2)_o$ und $(D_2)_o$, daraus folgt:

$$\underline{k_3 = 2 k_2} \qquad \underline{k_1 = 2 k_4}$$

Damit wird:
$$B = \frac{\Delta k_1 k_1 ((H_2)_o + (D_2)_o)}{k_3 (H_2)_o + k_1 (D_2)_o}$$

=====

Die Anfangsgeschwindigkeiten zweier Mischungen verschiedenen Mischungsverhältnisse seien A_I , A_{II} und die dazugehörigen Neigungen B_I , B_{II} . Dann gilt:

$$\frac{A_I}{A_{II}} = \frac{(H_2)_o^I (D_2)_o^I ((k_3 (H_2)_o^{II} + k_1 (D_2)_o^{II}))}{(H_2)_o^{II} (D_2)_o^{II} ((k_3 (H_2)_o^I + k_1 (D_2)_o^I))}$$

=====

$$\frac{B_I}{B_{II}} = \frac{k_3 (H_2)_o^{II} + k_1 (D_2)_o^{II}}{k_3 (H_2)_o^I + k_1 (D_2)_o^I}$$

=====

Aus diesen beiden Formeln lassen sich mit Hilfe der Meßergebnisse die Verhältnisse $k_3 : k_1$ errechnen. Diese seien hier angeführt:

1. k_3/k_1 bestimmt aus dem Verhältnis A_I/A_{II} :

$$k_3/k_1: 4,1 - 2,3 - 1,0 - 1,0 - 1,3 - 4,0 - 2,0 - 1,2 - \\ 2,0 - 3,0 - 1,0 - 2,2 - 1,5 - 1,2 - 2,2 - 1,3 - \\ 3,5 - 1,5$$

2. k_3/k_1 bestimmt aus dem Verhältnis B_I/B_{II} :

$$k_3/k_1: 2,4 - 2,0 - 4,0 - 1,0 - 4,0 - 1,4 - 1,5$$

Aus den Messungen 1 ergibt sich ein Mittelwert für k_3/k_1 :

$$\overline{k_3/k_1} = 2,1 \pm 1 \quad (\pm 48 \%)$$

Aus den Messungen 2 ergibt sich ein Mittelwert für k_3/k_1 :

$$\overline{k_3/k_1} = 2,6 \pm 1,3 \quad (\pm 50 \%)$$

2. Methode: Reaktion über physikalisch adsorbierte H_2 -, D_2 - und HD-Moleküle.

Die physikalische Adsorption sei schnell im Vergleich zum Reaktionsschritt.



$$\frac{d(NiHD)}{dt} = 2 k(NiD_2)(NiH_2) - 2 k'(NiHD)^2$$

$$\begin{aligned} \text{Es gilt: } (NiH_2) + (NiD_2) + (NiHD) &= \Delta \\ (NiH_2)_0 + (NiD_2)_0 &= \Delta \end{aligned}$$

Der Index 0 bedeutet Konzentration zur Zeit $t = 0$.

Wegen des verschiedenen Verhaltens der Moleküle H_2 , D_2 , HD bei der Adsorption und Reaktion ist zu setzen:

$$\begin{aligned} (NiH_2)_0 - (NiH_2) &= u(NiHD) \\ (NiD_2)_0 - (NiD_2) &= v(NiHD) \end{aligned} \quad v + u = 1$$

Ohne Isotopieffekt wäre $u = v = 1/2$ zu setzen.

Nach Einsetzen ergibt sich:

$$\frac{d(\text{NiHD})}{dt} = 2k(\text{NiD}_2)_o(\text{NiH}_2)_o - 2k(\text{NiHD})(v(\text{NiH}_2)_o + u(\text{NiD}_2)_o) - (2k' - 2kuv)(\text{NiHD})^2$$

$$\frac{dx}{dt} = a - b x + c x^2$$

=====

Die Integration ergibt:

$$t = - \frac{1}{c(B^+ + A^+)} \ln \frac{(A^+ - x) B^+}{(B^+ + x) A^+} ; \text{ wobei } x = (\text{NiHD})$$

===== gesetzt wird.

Aus Gleichgewichtsbetrachtungen der Reaktion läßt sich mit einer gewissen Berechtigung setzen: $(2k' - 2kuv) = 0$.

$$\frac{dx}{dt} = a - b x ; \quad t = - \frac{1}{b} \ln \frac{a/b - x}{a/b} = - \frac{1}{b} \ln \frac{\bar{x} - x}{\bar{x}} ;$$

=====

Die Reaktion verläuft linear nach der NiHD-Konzentration, wenn $c = 0$, mit $c \neq 0$ ist eine leichte Neigung nach quadratischer Abhängigkeit zu erwarten.

Die Anfangsgeschwindigkeit a ist linear von $(\text{NiH}_2)_o(\text{NiD}_2)_o$ abhängig. Die Versuche weichen jedoch von einer Linearität nach $(\text{H}_2)_o(\text{D}_2)_o$ ab. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß eine Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichtes gegenüber der Gasphase eintritt.

Ansatz: $(\text{NiH}_2)_o + (\text{NiD}_2)_o = \Delta$

$$\frac{(\text{NiD}_2)_o}{(\text{NiH}_2)_o} = s \frac{(\text{D}_2)_o}{(\text{H}_2)_o}$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich:

$$(\text{NiH}_2)_o(\text{NiD}_2)_o = s \Delta^2 \frac{(\text{H}_2)_o(\text{D}_2)_o}{((\text{H}_2)_o + s(\text{D}_2)_o)^2}$$

=====

$$a = 2 k (NiD_2)_o (NiH_2)_o = \frac{2 k D \Delta^2 (H_2)_o (D_2)_o}{((H_2)_o + S (D_2)_o)^2}$$

=====

$$\frac{d(HD)}{dt} = \text{const } a = A_o \frac{(H_2)_o (D_2)_o}{((H_2)_o + S (D_2)_o)^2} ; A_o = 2k \text{const} S \Delta^2$$

=====

Die Anfangsgeschwindigkeiten verschiedener Mischungen gleichen Gesamtdruckes seien A_I , A_{II} , und setzen:

$$(H_2)_o^I = x_I ; (D_2)_o^I = y_I$$

$$(H_2)_o^{II} = x_{II} ; (D_2)_o^{II} = y_{II}$$

$$\text{dann gilt: } \frac{A_I}{A_{II}} = \frac{x_I y_I}{x_{II} y_{II}} \frac{(S y_{II} + x_{II})^2}{(S y_I + x_I)^2} ;$$

daraus ergibt sich :

$$S = \frac{(A_{II} - A_I) x_I x_{II} + (x_{II} y_I - x_I y_{II}) \sqrt{A_I A_{II} x_I x_{II} / y_I y_{II}}}{A_I x_{II} y_I - A_{II} x_I y_{II}}$$

=====

Die Anfangsgeschwindigkeiten sind aus den Meßergebnissen zu entnehmen. Für die x_I , x_{II} , y_I , y_{II} sind die Anfangspartialdrucke $(H_2)_o^I$, $(H_2)_o^{II}$, $(D_2)_o^I$, $(D_2)_o^{II}$ einzusetzen. Mit vorstehender Formel ist S, der Wert für die Verschiebung der Verhältnisse $(H_2)_o : (D_2)_o$ im adsorbierten und gasförmigen Zustand zu berechnen.

$$S : 0,56 - 0,55 - 0,82 - 0,75 - 0,71 - 0,98 - 0,87 - \\ 0,67 - 0,83 - 0,73 - 0,88 - 0,78 - 1,0 - 0,90 - \\ 0,95 - 1,0 - 0,63 - 0,73 - 0,73 -$$

Daraus ergibt sich ein Mittelwert:

$$\bar{S} = 0,75 \pm 0,14 \quad (19 \%)$$

=====

D. Zusammenfassung

Die Überlegungen der Methoden eins und zwei stehen in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Ergebnissen. Es ist dabei zu beachten, daß die Fehlerabschätzung zu einem wesentlich kleinerem Fehler bei der Methode 2 führt. Nach den Berechnungen in meiner Diplomarbeit (Lit.V. 8) ist die Wahrscheinlichkeit für die Reaktion über physikalisch adsorbierte Moleküle größer als die über chemisorbierte Atome; bei der Reaktion von $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2 HD$ am Nickelkatalysator ist keine Chemisorption als Startreaktion notwendig. Der Reaktionsablauf ist energetisch günstiger über die Moleküle. Deshalb ist die Annahme, daß die Reaktion nach dem Mechanismus $NiH_2 + NiD_2 \rightleftharpoons 2 NiHD$ verläuft, durchaus begründbar. Die Reaktion besteht in einer Annäherung der H_2^- , D_2^- , HD -Moleküle an die Oberfläche des Katalysators und einer Atomumlagerung durch geringfügige Dehnung der molekularen Bindung, wobei eine äußerst geringe Energie notwendig ist und ohne daß eine Dissoziation eintritt. Ein geschwindigkeitsbestimmender Elektronenaustauschvorgang nach Hauffe ist bei einem derartigen Reaktionsmechanismus nicht notwendig, wohl aber dürfte eine Ladungsverschiebung zwischen Molekel und Katalysator die Potentiale der Moleküle in der Oberfläche erniedrigen.

Grundsätzlich ist jedoch zu bemerken, daß kein wesentlicher Unterschied zwischen physikalisch adsorbierten H_2^- , D_2^- , HD -Molekülen und chemisorbierten Atomen im Übergangszustand zu erwarten ist. Die Bindungslockerung des Moleküls bei der Reaktion ist so stark, daß das physikalisch adsorbierte Wasserstoffmolekül auch als atomares H-H-Gebilde betrachtet werden kann mit geringer Neigung zur Assoziation. Der Sattel zwischen physikalischem und chemischem Adsorptionsbereich ist sehr flach.

E. Literaturverzeichnis

- 1) G.-M. Schwab Handbuch der Katalyse, Springer-
J.Block, H.Noller Wien, 1957, Bd. 5, S. 234-242.
- 2) B.M.W. Trapnell P.H. Emmett, Catalysis, Bd. 3, S.1
- 3) D.D. Eley Adv. in Catalysis, Bd.1, S.157
- 4) K.F. Bonhoeffer, Z. phys. Chem. B. 12, (1931),
A, Parkas S. 231
- 5) E.K. Rideal Proc. Camb. Phil. Soc., 35, (1939)
S. 130
- 6) D.D. Eley Proc. Roy. Soc. (London),
A 178, (1941), S. 452
- 7) D.D. Eley Proc. Roy. Soc. (London),
E.K. Rideal A 178, (1941), S. 429
- 8) G.-M. Schwab Bull. Soc. Chim. Belg., 67,
E. Killmann (1958) S. 305-343
- 9) G.Boato J. of Chem. Phys., 24, (1956)
u. Mitarbeiter S. 783
- 11) G.-M. Schwab Z. f. Elektrochemie, 60 Heft 8,
L. Wandinger (1956) S. 929
- 12) A. Kaiser Dissertation München 1957
- 13) D. Rittenberg J. of Chem. Phys., 2, (1934)
W, Bleakney S. 48
H.C. Urey

L e b e n s l a u f

Am 5. September 1933 wurde ich in Reichenberg (CSR) als ältester Sohn des Landwirts Erwin Killmann und seiner Ehefrau Hermine geboren. Die Volksschule besuchte ich in Dittersbach von 1939 bis 1943 und anschließend bis zum Zusammenbruch im Jahre 1945 die Oberschule in Friedland. Nach der Vertreibung aus der Heimat im Jahre 1945 kamen wir nach vierjährigem Aufenthalt in Tauschwitz, Kreis Saalfeld (Ostzone) 1949 nach Geretsried, Kreis Wolfratshausen. Wir trafen hier mit meinem Vater zusammen, der in der Zwischenzeit in der CSR zurückgehalten worden war. 1951 legte ich an dem Max-Josef-Stift zu Beuerberg meine Reifeprüfung ab und immatrikulierte anschließend an der Maximilians-Universität München, wo ich im Jahre 1955 das Vordiplom bestand. Nach Beendigung meiner Diplomarbeit und Dissertation am Physikalisch-Chemischen Institut bei Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab promovierte ich am 25. Juni 1959.

